

678  
B92

Федеральное агентство по образованию

Уральский государственный лесотехнический университет

Кафедра технологии переработки пластмасс

Т.С. Выдрина

# МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Методические указания для изучения теоретического курса  
и выполнения лабораторных занятий  
для студентов очной и заочной форм обучения  
направления 656300 - Технология лесозаготовительных и  
деревообрабатывающих производств  
специальности 260200 - Технология деревообработки

Екатеринбург

2005

## ВВЕДЕНИЕ

*Цель дисциплины* - формирование и закрепление у студентов основных представлений о структуре и комплексе специфических свойств полимеров и олигомеров, которые лежат в основе их идентификации; ознакомление с методологией идентификации; развитие у студентов практических навыков распознавания полимеров и олигомеров, применяемых в деревообработке.

*Задачи дисциплины:*

- знакомство студентов с основными понятиями, классификацией, номенклатурой и терминологией, принятой в области химии и применения полимеров;
- информирование об основных направлениях использования полимеров и олигомеров в деревообработке;
- изложение сведений о физико-механических свойствах полимеров и олигомеров, лежащих в основе их идентификации;
- освещение основных приемов и методов идентификации полимеров и олигомеров;
- обеспечение студентов справочными данными, необходимыми для осуществления идентификации;
- формирование и закрепление у студентов практических навыков распознавания полимеров и олигомеров.

### ДИСЦИПЛИНЫ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЕ ИЗУЧЕНИЕ ДАННОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

Для глубокого освоения содержания данной дисциплины необходимы:

- прочное знание общехимических дисциплин, таких как общая химия; органическая химия (разделы «строение атомов и молекул», «типы химических связей», «классы химических соединений», «лабораторная техника», сведения о наиболее распространенных растворителях, и др.);
- знание основ аналитической химии и простейших методов анализа химических веществ;
- знание основ физики (разделы «физика и механика твердого тела», «молекулярная физика», «электромагнетизм» и др.);
- первичные знания по специальности 260200.

ДИСЦИПЛИНЫ, ИЗУЧЕНИЕ КОТОРЫХ  
ОБЕСПЕЧИВАЕТСЯ ДАННОЙ ДИСЦИПЛИНОЙ

Дисциплина "Методы идентификации полимеров" является первой и базовой ступенью для дальнейшего успешного освоения следующих специальных дисциплин учебного плана подготовки инженеров по специальности 260200 "Технология деревообработки":

- «Технология и применение полимеров в деревообработке»;
- «Технология клееных материалов»;
- «Технология защитно-декоративных покрытий».

1. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ПО  
ДИСЦИПЛИНЕ УЧЕБНАЯ ЛИТЕРАТУРА

*Основная*

1. Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе Н.А. Анализ конденсационных полимеров. М.: Химия, 1984.
2. Калинина Л.С. Качественный анализ полимеров. М.: Химия, 1975.
3. Хаслам Дж., Виллис Г.А. Идентификация и анализ полимеров. / Пер. с англ. М.: Мир, 1971.
4. Методы испытания, контроля и исследования машиностроительных материалов. Том III. Методы исследования неметаллических материалов. М.: Машиностроение, 1973.
5. Гурова Т.А. Технический анализ и контроль производства пластмасс. М.: Высш. шк., 1980.
6. Технические свойства полимерных материалов: Уч.-справ. пос./ В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко, Ю.В. Крыжановская. СПб: Профессия, 2003.
7. Химическая энциклопедия: В 5 т./ Редкол.: Кнунянц И.Л. (гл. ред.) и др. М.: Большая Российская энцикл., 1988-1992.
8. Практикум по химии и физике полимеров. / Под ред. В. Ф. Куренкова. М.: Химия, 1990.
9. Энциклопедия полимеров: В 3 т. М.: Сов. энцикл., 1972-1977.
10. Основы полимерного материаловедения: Учеб. пособие /Н.Д. Негодяев, В.Г. Бурындин и др. Екатеринбург: УГТУ, 1998.
11. Негодяев Н.Д., Глухих В.В., Матерн А.И. Полимеры – химия и жизнь. Екатеринбург: УГТУ, 1998.
12. Тарутин Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. Л.: Химия, 1986.

13. Павлова С.С., Журавлева И.В., Толчинский Ю.И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений (методы аналитической химии). М.: Химия, 1983.
14. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2001.
15. Методы количественного органического элементного микроанализа /Н.Э. Гельман, Е.А. Терентьева, Т.М. Шанина, Л.М. Кипаренко. М.: Химия, 1987.
16. Степин Б.Д. Техника лабораторного эксперимента в химии: Уч. пособие для вузов. М.: Химия, 1999.
17. Леонович А.А., Крутов С.М. Высокомолекулярные соединения: Учеб. пособие. Л.: ЛТА, 1984.
18. Леонович А.А., Оболенская А.В. Основы химии и физики полимеров: Учеб. пособие. Л.: ЛТА, 1988.
19. Бухтияров В.П., Иванов И.А., Савченко В.Ф. Полимерные материалы в производстве мебели. М.: Лесн. пром-сть, 1980
20. Фломина Е.Е. Материалы на основе полимеров в производстве мебели. М.: Лесн. пром-сть, 1989.
21. Дуць Б.М. Материалы мебельного производства. М.: Лесн. пром-сть, 1990.
22. Справочник мебельщика./ В.Е.Кузнецов, Б.И. Артамонов, В.Ф. Савченко, В.Н. Розов/под ред. В.П. Бухтиярова. М.: Лесн. пром-сть, 1985.

#### МЕТОДИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ КАФЕДРЫ

23. Выдрина Т.С. Высокомолекулярные соединения. Методические указания для студентов очной и заочной форм обучения спец. 2602.00. для выполнения контрольных мероприятий и лабораторных работ по дисциплине «Высокомолекулярные соединения».

#### ТЕХНИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА ОБУЧЕНИЯ

1. Образцы конструкционных, клеевых, отделочных, настилочных, связующих и облицовочных материалов на основе полимеров.
2. Образцы олигомеров и полимеров, применяемые в деревообработке.
3. Раздаточный материал с поясняющими рисунками, таблицами, формулами, химизмом процессов и фотографиями.



## 2. СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

### **Тема. Введение.**

Специфические свойства полимеров и олигомеров. Состояние их производства и области их применения в деревообработке в качестве конструкционных, клеевых, отделочных, настилочных, связующих, кровных и облицовочных материалов.

**Тема. Основные понятия и определения химии высокомолекулярных соединений.**

Понятия мономер, олигомер, вмс, полимер, составное звено, повторяющееся составное звено, мономерное звено, макромолекула, степень полимеризации полимера, молекулярная масса. Представители мономеров, используемые для синтеза олигомеров и полимеров

### **Тема. Классификация полимеров и олигомеров**

Классификация по происхождению, по отношению к нагреванию, по полярности, по пространственному строению макромолекул, по химической природе атомов элементов. Межмолекулярные взаимодействия в полимерах и олигомерах, понятия адгезии и когезии. Номенклатура полимеров (рациональная и тривиальная).

**Тема. Отличительные свойства полимеров, получаемых цепной полимеризацией.**

Полиэтилен, полипропилен, полистирол и его сополимеры, поливинилхлорид, перхлорвинил, полимеры и сополимеры производных акриловой и метакриловой кислот (полиметилметакрилат, полиакрилонитрил), поливинилацетат и поливиниловый спирт, полимеры диенов (бутадиеновый, изопреновый, хлоропреновый, бутадиенстирольный, бутадиеннитрильный каучуки).

### **Тема. Отличительные свойства полимеров на основе целлюлозы.**

Нитроцеллюлоза (пиро- и коллоксилины), ацетаты целлюлозы.

**Тема. Отличительные свойства полимеров и олигомеров, получаемых поликонденсацией.**

Фенолоспирты, фенолоформальдегидные, карбамидоформальдегидные, меламиноформальдегидные олигомеры; полиэфирные смолы насыщенные (глифтали, пентафтали, полиэтилентерефталат) и ненасыщенные (олигоэфирмалеинаты); полиуретаны и полиамиды.

### **Тема. Полимерные композиции.**

Цель, природа и эффективность введения различных добавок в полимеры (наполнители, пластификаторы, отвердители, ускорители, сиккативы, растворители и разбавители, красители и пигменты, смазки и мягчители, порофторы, стабилизаторы, антистатик, антисептики и др.).

**Тема. Методы идентификации полимеров и олигомеров.**

Первичная оценка природы материала по внешнему виду, комплексу физико-химических и механических показателей, по растворимости в органических растворителях, по поведению образца в пламени горелки и цвету пламени, по кислотно-щелочной реакции продуктов пиролиза, по окраске материала в условиях реакции Либермана-Шторха-Моравского. Открытие отдельных элементов в продуктах сплавления исследуемых образцов с металлическим натрием.

**Тема. Окончательное установление структуры полимеров и олигомеров.**

Методы элементного анализа, специфические качественные и количественные реакции, ИК-спектроскопия, термический анализ, ЯМР-спектроскопии и др.

### 3. МЕТОДИКИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

#### Лабораторная работа № 1

#### ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

<b>Реактивы.</b> Уксусный ангидрид	-	2-5 капель;
Концентрированная серная кислота плотностью $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$	-	1-2 капли
Вода дистиллированная	-	200-250 см <sup>3</sup>

#### **Приборы, оборудование и материалы**

Термометр ртутный с пределом измерений от 0 до 300<sup>0</sup>С, песчаная баня в комплекте с контактным термометром (от 0 до 300<sup>0</sup>С) и термореле; электроплитка; капилляры стеклянные; фарфоровая чашка или пластинка; стакан вместимостью ~ 200 см<sup>3</sup>; палочки стеклянные; ножницы; спиртовка; термостойкий шпатель или лопаточка; образцы полимерных пленок.

#### **Общие сведения**

Потребители и производители упаковочных материалов периодически сталкиваются с необходимостью распознавания природы полимерных пленок.

Хорошо известно, что основные свойства полимеров определяются молекулярной структурой, поэтому для прогнозирования свойств полимерной структуры и ее идентификации достаточно знать, какие функциональные группы входят в состав макромолекул.

Функциональные группы можно определить с помощью инструментальных методов исследования (ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния и др.). Но эти методы требуют наличия оборудования и квалифицированного обслуживания.

Простые и быстрые способы распознавания основаны на том, что полимерные пленки существенно отличаются по органолептическим и физическим свойствам, а также по отношению к нагреванию, характеру горения и химическим реакциям. Это существенно облегчает необходимую идентификацию. В таблицах 1-3 приведены основные показатели физических свойств и отличительные признаки полимерных пленок, наиболее часто используемых в качестве упаковки. Для распознавания полимерных пленок большую пользу оказывают данные указанных таблиц с характеристиками горения, оттенков цвета по реакции Либермана-Шторха-Моравского и растворимости.

#### **Этап 1. Распознавание вида пленок органолептическими методами и по их физическим свойствам**

В первую очередь, полимерные пленки внимательно рассматривают, отмечая их внешние особенности и сравнивая результаты исследования с данными, приведенными в табл.1. При этом учитывают следующие факторы:

- цвет, блеск (наименование тона и оттенка, матовый или блестящий образец) и характер поверхности (маслянистая, гладкая, шероховатая);
- прозрачность (прозрачная, полупрозрачная, непрозрачная);
- твердость, жесткость или эластичность, гибкость;
- характер шума при сминании пленки и ее стойкость к раздиру.

Результаты полученных исследований можно сопоставить с данными табл. 1

Таблица 1

Органолептические свойства полимерных пленок

Показатель	Тип полимерной пленки				
	полиэтиленовая (ПЭ)	полипропиленовая (ПП)	поливинилхлоридная (ПВХ)	полиамидная или лавсановая (ПА или ПЭТФ)	целлофановая или ацетатная (АЦ)
Цвет, блеск, характер поверхности	Бесцветная, блестящая в тонком слое, гладкая	Бесцветная, блестящая, гладкая	Бесцветная, желтоватая в толстом слое, блестящая в тонком слое, гладкая	Бесцветная, блестящая в тонком слое, гладкая	Бесцветная, блестящая, гладкая
Прозрачность	Прозрачная в тонком слое, матовая в толстом	Прозрачная	Прозрачная в тонком слое	Прозрачная	Прозрачная
Жесткость или эластичность	Эластичная, легко растягивается в руках	Эластичная, легко растягивается в руках	Эластичная, легко растягивается в руках	Жесткая, в руках не растягивается	Жесткая, в руках не растягивается
Стойкость к раздиру	Стойкая к раздиру	Стойкая к раздиру	Стойкая к раздиру	Трудно, но расщепляется в направлении, перпендикулярном ориентации	Легко расщепляется в направлении, перпендикулярном ориентации
Наличие шума при сминании	Не шумит при сминании	Слегка шумит при сминании	Не шумит при сминании	Шумит при сминании	Шумит при сминании

## Этап 2. Распознавание вида пленок по их физическим свойствам

Для испытаний нарезают ровные полоски полимерных пленок шириной ~ 1 см и длиной ~ 3 см и с помощью стеклянных палочек погружают на дно широкого стакана или ванночки с водой, избегая появления пузырьков воздуха, искажающих опыт.

Как видно из табл. 2, плотность ПЭ и ПП меньше единицы. Пленки на их основе будут всплывать со дна стакана с водой. Плотность других полимеров больше единицы, поэтому пленки других полимеров будут опускаться на дно при погружении в воду.

Таблица 2

Физико-механические свойства полимерных пленок  
(при толщине 25 мкм)

Наименование полимеров	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Температура плавления, °С
Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)	0,91-0,93	9-17	500	103-110
Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)	0,92-0,97	17-35	300	125-137
Полипропилен (ПП)	0,90-0,93	41	300	160-176
Поливинилхлорид (ПВХ), непластифици.	1,35-1,43	45-55	120	150-220 (Т <sub>г</sub> )
Полиамид (ПА)	1,10-1,14	70-90	250-400	180-255
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) (лавсан)	1,33-1,40	150-180	70-110	250-260
Ацетаты целлюлозы (АЦ)	1,29-1,33	49-83	15-45	Разрушаются
Гидрат целлюлоза		48-110	15-25	Разрушаются

По результатам испытаний разделяют пленки на основе ПЭ и ПП от пленок на основе ПВХ, ПА, целлюлозы и др.

Для более корректного определения и для разделения пленок из полиэтилена низкой плотности ПЭНП или полиэтилена высокой плотности ПЭВП необходимы дополнительные исследования.

ПЭНП имеет молекулярные цепи более разветвленные, чем ПЭВП. По этой причине ПЭВП более кристалличен и обладает более высокой плотностью. ПЭНП по прочности на разрыв несколько уступает ПЭВП, а по стойкости к изгибу значительно превосходит ПЭВП, у которого более высокая жесткость и менее эластичные пленки. В то же время проницаемость ПЭВП примерно в 5-6 раз ниже, чем у ПЭНП.

В связи с этим при необходимости для распознавания вида полиэтилена (ПЭНП или ПЭВП) нужно определять указанные показатели.

### Этап 3. Идентификация полимерных пленок по химическим свойствам

При затруднении в определении наименования полимера по органолептическим признакам и физическим свойствам производят дополнительные исследования пленок химическими методами. Как правило, к таким методам прибегают при арбитражных спорах, когда природу пленок невозможно установить иным путем. Для этого полимер можно подвергнуть реакции Либермана-Шторха-Моравского.

На фарфоровую пластинку помещают кусочек исследуемой пленки. Наносят на него несколько капель уксусного ангидрида и каплю концентрированной серной кислоты плотностью  $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ . В течение 30 мин наблюдают за окраской жидкости и поверхности пленок, отмечая при этом цвета и последовательность их изменения. Сравнивают наблюдения с данными табл. 3 или прил. 1.

Таблица 3

Окраска полимеров по реакции Либермана-Шторха-Моравского

Окраска	Полимеры
Медленно синее (фиолетовый оттенок), затем зеленеет	Поливинилхлорид
Отсутствует, иногда коричневая	Полиэтилен, полипропилен, полиамиды, полиэтилентерефталат, политетрафторэтилен, ацетилцеллюлоза.

По результатам данных испытаний разделяют пленки на основе ПВХ от остальных пленок.

#### Этап 4. Определение природы пленок по температуре плавления

Анализ пленок предыдущими методами показывает, что отличить ПЭ от ПП достаточно сложно. Однако при рассмотрении табл. 2 можно заметить, что все материалы полимерных пленок существенно различаются по температуре плавления.

Следовательно, отличить пленки друг от друга и, в частности, ПЭ от ПП можно, определив их температуру плавления.

##### Определение температуры плавления

Температурой плавления называют температуру, при которой вещество из твердого агрегатного состояния переходит в жидкое. Чистое вещество имеет строго определенную температуру плавления. Поэтому температура плавления характеризует степень чистоты продукта. На практике определяют температурный интервал плавления, т.е. интервал между началом плавления – появлением первой капли жидкости и концом плавления, когда все вещество переходит в жидкое состояние.

Для чистого продукта температурный интервал составляет 1–3°C. Примеси влаги и посторонних веществ изменяют температуру плавления, расширяют температурный интервал. Поэтому перед определением температуры плавления вещество предварительно высушивают, затем измельчают в тонкий порошок, так как мелкие частицы плавятся быстрее. Полимерные пленки нарезают на мельчайшие кусочки.

В сухую капиллярную трубочку 4 длиной 40 – 60 мм и внутренним диаметром примерно 1 мм, запаянную с одного конца, помещают измельченное сухое вещество (рис.1). Для этого зачерпывают его открытым концом капилляра, погруженным в вещество, и уплотняют многократным постукиванием. Уплотнение повторяют до получения слоя вещества высотой 2–3 мм. Кусочки нарезанной пленки можно положить в капилляр и уплотнить тонкой проволокой или спицей.

Капилляр 4 с веществом прикрепляют резиновым колечком на кончике лабораторного термометра 2 таким образом, чтобы находящееся в капилляре вещество было расположено на уровне

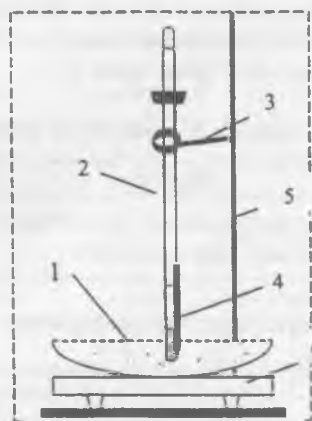


Рис. 1. Прибор для определения температуры плавления веществ

середины шарика ртути термометра. Термометр 2 с капилляром помещают в песчаную баню 1 так, чтобы ртутный шарик термометра и нижний кончик капилляра были заглублены в песок. Включают электроплитку 6 и регулируют нагрев таким образом, чтобы температура поднималась на 1 – 2°С в минуту. За 5 - 10°С до ожидаемого нижнего интервала плавления нагревание несколько ослабляют и в это время внимательно наблюдают за состоянием вещества.

Появление первой капли жидкости в капилляре и образование мениска считают началом плавления. Конец плавления отмечают, когда исчезнут последние крупинки твердого вещества. Полученные температуры плавления сравнивают с данными, приведенными в табл. 2, и делают выводы о природе исследуемых полимерных пленок.

#### Этап 5. Распознавание полимерных пленок по поведению в пламени горелки

Изучение поведения полимеров в пламени горелки – один из информативных приемов предварительной идентификации. Характерные особенности горения различных полимеров приведены в табл. 4.

Таблица 4

Поведение полимеров в пламени горелки

Полимеры	Поведение материала в пламени горелки	Характер пламени	Запах
1	2	3	4
Полиэтилен	Плавится, горит хорошо, продолжает гореть при удалении из пламени	Светящееся, внутри окрашено в синий цвет	Горящего парафина
Полипропилен	То же	То же	То же
Поликарбонаты	- " -	Коптящее	***
Полиамиды	- " -	Синеватое снизу, с желтыми краями	Жженого рога или горелых растений
Полиуретаны	- " -	Желтое, синеватое снизу, серый дым	Резкий
Полистирол	Горит, продолжает гореть при удалении из пламени	Ярко-желтое, коптящее	Сладковатый цветочный запах стирала



Продолжение табл. 4

1	2	3	4
Поливинилацетат	То же	Светящееся, окружено пурпурной каймой, искры	Уксусной кислоты
Полиакрилаты	- " -	Синеватое, с небольшой белой верхушкой	Острый
Полиметакрилаты	Плавится, горит хорошо, продолжает гореть при удалении из пламени	Светящееся, голубое снизу, слегка коптит	Сладкий, цветочно-плодовый
Полиэтилен-терефталат	То же	Желто-оранжевое, коптящее	Сладкий, ароматный
Поливиниловый спирт	Разбухает, размягчается, горит хорошо	Светящееся, синеватое	Специфический, жира и рыбы
Эпоксидные смолы	Горит хорошо, продолжает гореть при удалении из пламени.	Желтое, коптящее	Специфический, свежий (в самом начале горения)
Целлюлоза	То же	Яркое, желто-белое	Жженой бумаги
Нитрат целлюлозы	Мгновенно воспламеняется и сгорает	Яркое, белое	Оксид азота
Этилцеллюлоза	Плавится, обугливается, горит хорошо	Окружено желто-зеленой каймой	Сладковатый, жженой бумаги
Кремнийорганические соединения	Горит неровно, гаснет, образуется белая зола	Желтое, белый дым	Формальдегида
Поливинилхлорид	Горит, при удалении из пламени, гаснет, размягчается	Ярко-зеленое	Резкий, хлористого водорода
Поливинилиденхлорид	То же и много черной золы	То же	Сладковатый, затем резкий, хлористого водорода
Фенол-формальдегидные смолы	Загорается с трудом, горит плохо, сохраняет форму	Желтое	Фенола, формальдегида

Окончание табл. 4

1	2	3	4
Меламино-формальдегидные смолы	То же	Белое	Резкий, рыбь и формальдегида
Мочевино-формальдегидные смолы	Горит плохо, сильно обугливается, по краям белый налет	Желтое	Аммиака, формальдегида
Политетрафторэтилен	Не плавится, не горит, разлагается	***	Резкий

Данные табл. 4 свидетельствуют, что желтым, сильно коптящим пламенем горят ароматические полимеры и олигомеры: полистирол ПС, полиэтилентерефталат ПЭТФ, эпоксидные смолы ЭС и др.

Голубое пламя характерно для кислородсодержащих полимеров и олигомеров: поливинилового спирта ПВС, полиамидов, полиакрилатов, например, полиметилметакрилата ПММА и др.

Зеленое пламя наблюдается при горении хлорсодержащих полимеров, таких как поливинилхлорид ПВХ, поливинилиденхлорид и др.

Для выполнения анализа на кончик шпателя или термостойкой лопаточки помещают небольшое количество вещества и вносят в синий конус пламени газовой горелки или спиртовки. Внимательно следят за процессом и отмечают характерные особенности горения: воспламеняемость, обугливание, плавление, запах, цвет пламени, наличие копоти, дыма, самогашение, наличие золы, окраска золы и др.

Полученные результаты наблюдений за горением сопоставляют с характеристиками горения известных полимеров и олигомеров, приведенными в табл. 4.

Окончательное решение о том, из какого материала изготовлена полимерная пленка, принимается по результатам комплексной оценки по органолептическим свойствам, по плотности, по химическим реакциям, по признакам горения и по температуре плавления.

#### **Требования к отчету**

1. В отчете привести цель и краткую методику работы.
2. Привести чертеж лабораторной установки.
3. Заполнить сводную таблицу результатов испытаний полимерных пленок и привести формулы, отражающие химическую структуру пленок.
4. Сделать выводы по полученным результатам работы.

## Лабораторная работа № 2

### ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ (полиметилметакрилата и полистирола)

**Реактивы.** Растворители (ацетон, этилацетат  
или уксусная кислота) - 30 см<sup>3</sup>

#### **Приборы, оборудование и материалы**

Установка для перегонки органических веществ под атмосферным давлением, включающая колбу Вюрца с термометром (от 0 до 350<sup>0</sup>С), прямой холодильник, алонж и приемную колбу; электроплитка, воздушная баня; стеклянные пробирки вместимостью 20 – 25 см<sup>3</sup> (2 шт); ступка фарфоровая или агатовая с пестиком; баня водяная; рефрактометр лабораторный; бумажка индикаторная универсальная; палочки стеклянные; ножницы; спиртовка; термостойкий шпатель или лопаточка; образцы полимерных стекол.

#### **Общие сведения**

*Органическими стеклами* в технике называют прозрачные твердые материалы на основе органических полимеров, таких как полиметилметакрилат ПММА, полистирол ПС, поликарбонаты ПК, эфиры целлюлозы (этролы) и др. Но чаще всего под *органическим стеклом* в промышленности подразумевают прозрачный листовый материал из ПММА.

Органические стекла обладают светопрозрачностью, т.е. способны пропускать от 75 до 92 % падающего излучения с длиной волны ~600 нм (так называемого видимого света).

Распознавание органических стекол основано:

- на различной растворимости полимерных стекол (полиметилметакрилата и полистирола) в органических растворителях,
- на различиях в характере горения,
- на термическом разложении двух полимеров до мономеров с последующим анализом свойств полученных мономеров.

#### **Этап 1. Изучение растворимости органических стекол**

Образцы органических стекол в количестве ~ по 0,5 г измельчают в фарфоровой или агатовой ступке и помещают в пробирки. Работу проводят в вытяжном шкафу. В каждую пробирку наливают по 5-10 см<sup>3</sup> одного из трех растворителей (ацетон, этилацетат или уксусная кислота). Встряхивают пробирки и оставляют стоять на 1,0 – 1,5 ч.

После этого отмечают характер набухания и растворения.

Набухание – это явление увеличения объема и массы полимера при контакте с растворителем с сохранением границы между полимером и растворителем.

Растворение – это явление взаимного диспергирования (перемешивания) молекул полимера и молекул растворителя с образованием гомогенной однофазной системы. При растворении постепенно исчезают граница и различия внешнего вида между полимером и растворителем.

Если растворение не наблюдается ни в одной из пробирок или является частичным, то обе пробирки осторожно нагревают на горячей водяной бане и фиксируют происходящие изменения. Результаты наблюдений записывают и сравнивают с данными о растворимости полимеров, приведенными в табл. 5.

Таблица 5

Растворимость синтетических смол

Смолы	Растворители		
	этилацетат	ацетон	уксусная кислота
Полиметилметакрилат	Р	Р	Р
Полиметакрилаты	Р	Р	Нр
Полистирол	Нб	Нб	Нр
Р - растворим, Нр - нерастворим, Чр - частично растворим, Нб - набухает, Рг - растворим в горячем растворителе, Рз - разрушается.			

По результатам растворимости делают предварительные выводы о природе двух исследуемых полимерных стекол.

## Этап 2. Распознавание органических стекол по поведению в пламени горелки

Анализ выполняют по методике, подробно описанной в этапе 5 лабораторной работы № 1. На кончик шпателя или термостойкой лопаточки помещают небольшое количество вещества и вносят в синий конус пламени газовой горелки или спиртовки. Внимательно следят за процессом и отмечают характерные особенности горения: воспламеняемость, обугливание, плавление, запах, цвет пламени, наличие копоти, дыма, самогашение, наличие золы, окраска золы и др.

Органическое стекло из полистирола горит ярким желтым и сильно коптящим пламенем, а органическое стекло из полиметилметакрилата – голубоватым пламенем с выделением сладковатого запаха.

Результаты наблюдений за горением исследуемых стекол сопоставляют с известными характеристиками горения полимеров, приведенными в табл. 4, и делают выводы о природе органических стекол.

### **Этап 3. Термическое разложение (деполимеризация) органических стекол и анализ продуктов разложения**

Проведение деполимеризации рекомендуется начать с того образца, который по результатам растворимости и признакам горения предположительно является полиметилметакрилатом.

В колбу Вюрца с отводной трубкой помещают ~ 20 – 30 г крошки анализируемого полимера. Соединяют колбу с прямым холодильником, алонжем и приемной колбой. В горлышко колбы Вюрца вставляют насадку или пробку с термометром. В прямой холодильник пускают воду для охлаждения. Включают электроплитку и постепенно нагревают колбу Вюрца на воздушной бане.

При температуре ~ 160 - 200 °С начинается разложение (деполимеризация) полимера и отгоняется жидкий мономер, который конденсируется на стенках холодильника и стекает в приемную колбу. Мономер, как правило, имеет желтоватую окраску, которую придают ему побочные продукты разложения.

В приемной колбе собирают ~ 5 – 10 см<sup>3</sup> мономера-сырца. У мономера-сырца определяют следующие показатели:

- 1) кислотность среды (рН мономера-сырца);
- 2) коэффициент рефракции (показатель лучепреломления).

Кислотность дистиллята (мономера-сырца) определяют с помощью универсальной индикаторной бумажки. Кончик индикаторной бумажки опускают в анализируемый дистиллят и отмечают окраску бумажки. Полученную окраску сопоставляют с цветом на стандартной шкале и устанавливают значение рН, которое соответствует данной окраске.

Коэффициент рефракции определяют по методике, подробно изложенной в этапе 2 лабораторной работы 3.

После окончания деполимеризации одного образца проводят разложение другого исследуемого полимера по аналогичной методике.

Найденные значения рН и показателей лучепреломления дистиллятов (мономеров) сравнивают с табличными для чистых мономеров стирола и метилметакрилата (табл. 5).

Таблица 5

Характеристика продуктов разложения органических стекол

Полимеры	Мономер	Коэффициент преломления чистого мономера, Кр	Реакция продуктов пиролиза
Полистирол	Стирол	1,5470	Нейтральная
Полиметилметакрилат	Метилметакрилат	1,4130	Кислая

По результатам растворимости, признакам горения полимеров и характеристикам продуктов разложения делают окончательные выводы о природе того и другого исследованного органического стекла.

**Требования к отчету**

1. В отчете привести цель и краткую методику работы.
2. Выполнить чертеж установки для перегонки органических веществ.
3. Заполнить таблицу результатов идентификации полимерных стекол, привести формулы, отражающие химическую структуру исследованных полимеров и сделать итоговые выводы по результатам работы.

**Лабораторная работа № 3**

**ИДЕНТИФИКАЦИЯ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

**Реактивы.** Аммоний хлористый, 20-% раствор - 10-20 см<sup>3</sup>;  
Вода дистиллированная - 500 см<sup>3</sup>.

**Приборы, оборудование и материалы.** Стаканы стеклянные вместимостью 50, 250 и 500 см<sup>3</sup>; пипетка объемом 1 см<sup>3</sup>; пробирки стеклянные вместимостью 20–25 см<sup>3</sup> (2 шт.); секундомер; термометр ртутный (от 0 до 150°С), палочки стеклянные (2 шт.); весы лабораторные (2 кл. точности); рефрактометр лабораторный; вискозиметр ВЗ-4 (диаметр сопла 4 мм); электроплитка; бумажка индикаторная универсальная; денсиметр (ареометр) для измерения плотности в пределах 1,24 – 1,28 г/см<sup>3</sup>; цилиндр объемом 250 см<sup>3</sup>; образцы карбамидоформальдегидных смол.

### **Общие сведения**

Метод основан на определении комплекса физико-химических свойств (*внешний вид, плотность, смешиваемость с водой, время желатинизации, кислотность, коэффициент рефракции, массовая доля сухого остатка и др.*) нескольких образцов карбамидоформальдегидных смол (КФС) не установленного типа и сопоставлении полученных результатов с нормативными показателями для известных марок карбамидоформальдегидных смол табл. 6.

Табл. 6 с показателями известных марок КФС приведена в конце лабораторной работы. При изменении набора анализируемых смол таблица с показателями известных марок КФС выдается преподавателем.

### **Этап 1. Определение внешнего вида олигомеров**

Внешний вид карбамидоформальдегидных олигомеров (КФО) определяют при 20 °С визуальным просмотром исследуемой пробы в проходящем свете в пробирке.

По другому варианту олигомер в количестве 25-50 г наливают в стакан вместимостью 50-100 см<sup>3</sup>. Опускают в олигомер стеклянную палочку, поднимают ее над стаканом на 10-15 см и наблюдают струю стекающей с палочки жидкости.

В ходе наблюдений выявляют следующие признаки:

- однородность жидкости;
- вязкость жидкости;
- наличие или отсутствие механических включений или сгустков;
- цвет олигомера.

Результаты наблюдений вносят в таблицу и сравнивают с характеристиками, присущими известным маркам КФО.

### **Этап 2. Определение показателя преломления**

Показатель преломления (коэффициент рефракции  $K_p$ ) – важная физико-химическая константа, которая зависит от химической природы, структуры и концентрации вещества.

Измерение коэффициента рефракции основано на явлении преломления луча монохроматического света при прохождении его через слой исследуемого вещества и дальнейшего полного внутреннего отражения от поверхности призмы. Области преломления и полного внутреннего отражения света наблюдаются как области тени и света с четкой границей раздела между ними.

Коэффициент рефракции  $K_r$  определяют с помощью лабораторных рефрактометров с пределами измерений  $K_r$  от 1,300 до 1,700 в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

Рефрактометр состоит из двух призм (призменный блок), окуляра и рукоятки. Между двумя призмами равномерно наносится слой исследуемой жидкости, и призменный блок смыкается. В окно верхней (или нижней) части блока направляется пучок монохроматического излучения от лампы. Пучок света преломляется в слое жидкости и полностью отражается от поверхности второй призмы; границу света и тени (полного внутреннего отражения) наблюдают в окуляре рефрактометра. В окуляре рефрактометра видны также пунктирная визирная линия (*в центре*) и отградуированная шкала показателей преломления (*слева*).

Передвигая рукоятку окуляра добиваются совмещения визирной линии с границей света и тени (с линией раздела). По положению линии раздела на шкале слева определяют значение коэффициента рефракции.

По окончании каждого измерения нужно удалить жидкость с призм рефрактометра, очистить призмы ватой, смоченной в растворителе, и затем протереть их досуха.

*До начала измерения  $K_r$  исследуемых жидкостей необходимо проверить правильность показаний рефрактометра по дистиллированной воде и определить знак и величину систематической ошибки, которую впоследствии следует учитывать при записи реальных значений показателей преломления.* (При правильной установке прибора коэффициент рефракции дистиллированной воды при 20°C должен равняться 1,333).

Значения показателей лучепреломления исследуемых смол записывают в таблицу и сопоставляют с коэффициентами рефракции известных марок КФС.

### Этап 3. Определение вязкости смол

При изготовлении и применении карбамидоформальдегидных (карбамидных), фенолоформальдегидных (фенольных) смол, лакокрасочных материалов, клеев и других жидкостей обычно пользуются показателем условной вязкости.

*Условной вязкостью* называют время истечения в секундах определенного объема жидкости через калиброванное сопло вискозиметра при температуре 20°C.

В данной работе условную вязкость смол определяют с помощью вискозиметра ВЗ-4, имеющего объем резервуара 100 см<sup>3</sup> и диаметр сопла 4 мм. Перед каждым определением условной вязкости резервуар вискозиметра промывают растворителем и высушивают. Сопло вискозиметра



должно быть тщательно очищено от остатков ранее испытывавшихся жидкостей.

Исследуемые смолы перед измерением отстаивают в течение 5-10 мин для выхода из них пузырьков воздуха.

Вискозиметр устанавливают в горизонтальном положении. Под вискозиметр ставят сосуд емкостью не менее 110 см<sup>3</sup>. Отверстие сопла закрывают снизу пальцем, вискозиметр заполняют до краев испытуемой смолой. Открывают отверстие и одновременно с появлением вытекающей из сопла жидкости включают секундомер. В момент прекращения течения жидкости из сопла или в момент появления прерывающейся струи для вязких жидкостей секундомер останавливают.

Время, пошедшее на истечение жидкости из вискозиметра является условной вязкостью этой жидкости. За окончательный результат принимается среднее значение двух параллельных определений условной вязкости.

Значения условной вязкости исследуемых смол заносят в таблицу и сравнивают с аналогичными показателями известных марок КФС.

#### Этап 4. Определение концентрации водородных ионов

Концентрацию водородных ионов (величину pH) определяют с помощью универсальной индикаторной бумаги. Кончик индикаторной бумажки опускают в анализируемую смолу и отмечают окраску кончика. Полученную окраску сопоставляют с цветом на стандартной шкале и устанавливают значение pH, которое соответствует данной окраске.

Полученные данные вносят в таблицу свойств анализируемых смол.

#### Этап 5. Определение времени желатинизации смол

Желатинизация – это процесс превращения жидких смол (олигомеров) сначала в студнеобразное, а затем в твердое, неплавкое и нерастворимое вещество. В ходе желатинизации протекает химическая реакция сшивания (соединения) молекул олигомеров и формируется трехмерная сетчатая структура полимера. По мере протекания желатинизации *растет вязкость смол, теряется их текучесть* и в конечном итоге образуется твердый (как бы застывший) сшитый полимер.

Желатинизация смол ускоряется при введении в них отвердителей. Желатинизацию смол обычно изучают при повышенной и при комнатной температурах.

За время желатинизации при температуре 100<sup>0</sup>С принимают время в секундах с момента погружения пробирки со смолой в кипящую воду до

момента потери текучести клеевого раствора. Время желатинизации зависит от химической природы и структуры смол, поэтому отличается для различных марок смол.

*Ход определения.* В стакане емкостью 50 см<sup>3</sup> при 20<sup>0</sup>С взвешивают 20 г анализируемой смолы с погрешностью не более  $\pm 0,1$  г, добавляют пипеткой 1 см<sup>3</sup> (мл) 20%-го раствора хлорида аммония, тщательно перемешивают стеклянной палочкой в течение 5 мин и получают клеевой раствор. Хлорид аммония играет роль отвердителя в приготовленном клеевом растворе.

Приготовленный клеевой раствор в количестве около 2 г переносят в пробирку, которую опускают в кипящую водяную баню так, чтобы уровень раствора в пробирке был на 10-20 мм ниже уровня воды в водяной бане. В момент погружения пробирки в баню включают секундомер. Клеевой раствор в пробирке непрерывно перемешивают палочкой до начала его желатинизации. Время в секундах с момента погружения пробирки в кипящую воду до момента потери текучести клеевого раствора принимают за время желатинизации при 100<sup>0</sup>С.

Время желатинизации для каждой исследуемой смолы определяют дважды и за окончательный результат принимают среднее арифметическое параллельных измерений.

Полученные значения времени желатинизации изучаемых смол записывают в таблицу и сопоставляют с аналогичными показателями известных марок КФС.

#### **Этап 6. Определение предельной смешиваемости с водой**

Смешиваемость смол с водой также зависит от их химической природы и структуры, поэтому отличается для различных марок смол.

В цилиндр емкостью 250 см<sup>3</sup> наливают 10 см<sup>3</sup> смолы и порциями по 10 см<sup>3</sup> добавляют воду с температурой 20<sup>0</sup>С. После добавления каждой порции воды содержимое цилиндра встряхивают и следят, выпадают или нет хлопьевидные частички, происходит или нет коагуляция смолы, а также наблюдается или нет расслоение смолы в течение 5 мин.

Под коагуляцией понимают образование в смеси творожистого осадка, прилипающего к стенкам цилиндра и плохо смываемого холодной водой.

Отмечают соотношение по объему «смола : вода», при котором начинается коагуляция, хлопьеобразование или расслоение смолы.

Результаты испытаний вносят в таблицу и проводят сравнение смешиваемости с водой анализируемых смол и смешиваемости известных марок КФС.

### Этап 7. Определение плотности олигомеров

Плотность характеризует идентичность, чистоту и концентрацию вещества. Экспериментально плотность олигомера определяют денсиметром (ареометром).

Сущность метода основана на законе Архимеда.

Денсиметр (ареометр) представляет собой цилиндрический сосуд переменного диаметра, нижняя часть которого заполнена свинцовой дробью. На верхней части ареометра нанесена шкала с делениями, обозначающими плотность жидкостей, в которые погружают ареометр. Для повышения точности измерения изготавливают набор ареометров, шкалы которых охватывают определенный диапазон плотностей. Измерение плотностей следует проводить при 20<sup>0</sup>С, так как денсиметры отградуированы при данной температуре.

В чистый цилиндр (с внутренним диаметром не менее 5 см) наливают олигомер приблизительно на 1/2 – 2/3 объема цилиндра. Медленно, стараясь не задеть стенки цилиндра, в олигомер опускают сухой и чистый ареометр, придерживая его за верхний конец. Ожидают 2-3 минуты, чтобы ареометр пришел в равновесие; при этом необходимо, чтобы он не касался дна и стенок цилиндра. Отсчет значения плотности олигомера ведут по делению шкалы на денсиметре, против которого, установится верхний мениск анализируемого олигомера. Если ареометр тонет или всплывает на поверхность испытуемой жидкости, то нужно использовать другие ареометры набора соответственно с большим и меньшим диапазоном плотностей.

За окончательное значение плотности жидкости принимается среднее арифметическое значение двух параллельных определений. Полученные результаты внести в таблицу и сопоставить с плотностью известных промышленных марок КФС.

*В заключение работы необходимо сравнить все экспериментальные данные с табличными и установить конкретные марки исследованных карбамидоформальдегидных смол.*

**Свойства карбамидоформальдегидных смол  
промышленных марок**

Таблица 6

Наименование показателей	Норма для марки смолы		
	КФ-МТ-15	ПКП-52	КФ-Ж
1. Внешний вид	Однородная суспензия от белого до светло-кремового или серого цвета без посторонних включений		
2. Коэффициент рефракции	1,462-1,468	1,471- 1,486	1,464- 1,472
3. Вязкость условная по ВЗ-4, с	30-70	40-90	30-80
4. Концентрация водородных ионов, рН	7,0-8,5	7,5-9,0	7,0-8,5
5. Время желатинизации при 100 <sup>0</sup> С, с	40-80	55-90	45-70
6. Смешиваемость смолы с водой по объему	1: 2	1: 7 – 1: 10	1: 2 - 1: 4
7. Плотность олигомера, г/см <sup>3</sup>	1,25-1,26	1,26-1,28	1,25-1,27

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1. Учебно-методические материалы по дисциплине. Учебная литература.....	4
2. Содержание дисциплины.....	6
3. Методики лабораторных работ.....	7
Лабораторная работа № 1 «Идентификация полимерных пленок».....	7
Лабораторная работа № 2 «Идентификация органических стекол».....	16
Лабораторная работа № 3 «Идентификация карбамидоформальдегидных олигомеров».....	19